

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-197463

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 04 B 35/00  
A 61 K 6/02  
A 61 L 27/00

識別記号

庁内整理番号

7412-4G  
7166-4C  
F-6779-4C

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 生体用リン酸カルシウム系統結体

⑯ 特 願 昭60-39989

⑰ 出 願 昭60(1985)2月27日

⑱ 発 明 者	渡 辺	明	岡山市四御神102番地の12
⑱ 発 明 者	武 内	祥 光	備前市浦伊部1099番地の8
⑱ 発 明 者	木 原	誠 治	備前市西片上331番地の4
⑱ 発 明 者	光 藤	誠	岡山県赤磐郡熊山町桜が丘東6丁目6番地の200
⑱ 発 明 者	難 波	茂 雄	備前市浦伊部783番地
⑱ 発 明 者	今 田	幸 生	備前市浦伊部783番地
⑲ 出 願 人	九州耐火煉瓦株式会社		備前市浦伊部1175番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

生体用リン酸カルシウム系統結体

## 2. 特許請求の範囲

リン酸カルシウム系統結体が、カルシウムのリンに対する原子比Ca/Pが0.35~1.7の範囲のリン酸カルシウム組成物100重量部に對し希土類酸化物を0.05~10重量部含有するリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを焼結助剤として、リン酸カルシウム系結晶体100重量部に0.1~25重量部添加して加熱焼結させたものであることを特徴とする生体用リン酸カルシウム系統結体

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯科材料や人工骨材料等の医用材料として最適であるリン酸カルシウム系結晶の焼結体に関するものである。

(従来技術)

近年セラミックの応用範囲の拡大は目ざましく

医用分野にまで適用が及んでおり、従来は金属、プラスチックが主に使用されて来た医用材料、例えば人工歯根等へもセラミックの応用が試みられている。

生体用セラミックスとしてはアルミナやカーボンなど種々のものが発表されているが、リン酸カルシウム系材料が生体親和性の観点から優れており、注目を集めている。

(発明が解決しようとする問題)

一般にリン酸カルシウム系材料の中、ヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどは粉末状の結晶体を加圧成形した後高温で焼結させる方法によって製造されている。

ヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどの粉末のみを焼結させる場合においては、高強度を得るために焼結度の高い製品とする必要上、かなり高温で焼成せねばならない。ところが高温で熱処理をすると、焼結と同時に粒成長が起こり結晶子の大きさが粗大化したり、ヒドロキシアパタイトの場合には脱水してリン酸三カルシウムと

## 特開昭61-197463 (2)

なってしまったり、またリン酸三カルシウムの場合にはその結晶が $\beta$ 型から $\alpha$ 型に転移するなどして、物性的に劣る焼結体となってしまうりする欠点がある。

そのため低温で高強度な焼結体を製造するためにホットプレスやホットアイソタティックプレスなどの煩雑な製造手段を用いなければならなく、どうしても製品が高価格となることが避けられなかった。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明においてはヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系材料の焼結に際して、希土類酸化物を含有したリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを焼結助剤として添加することによって、高密度、高強度のヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系結晶材料の焼結体を容易に、しかも通常の大気圧下における焼結によって得るものである。

さらに、この希土類酸化物はヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムの粒成長を抑制して、焼結体の強度向上の作用をすると同時に、最終的にはリン酸カルシウム系結晶化ガラスとなる焼結助剤の結晶化の際の結晶核形成剤およびリン酸カルシウム結晶の粒成長をも妨げ、結合部の強度向上にも役立つのである。

このように本発明における希土類含有リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスは得られた焼結体の焼結度を高めながら、しかも結晶粒子の大きさはほとんど増大しないので、例えば、沈澱法などによって合成されたヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどの非常に微細な結晶粒子よりなるものを原料とすれば、緻密で、しかも微細な結晶粒より構成された高強度なヒドロキシアパタイトセラミックスやリン酸三カルシウムセラミックスなどを工業的規模で安価に製造することが可能となる。

## 〔発明の構成〕

本発明の焼結体の焼結助剤となる希土類含有リ

## 〔作用〕

本発明において添加された希土類含有リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスはヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどと比べると低い融点を持っている。従って、ヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウム自身が焼結して直接結合を生成するよりもはるかに低い温度で融解し、粘性の小さい融液となり、ヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムの粒子間に浸透し、強固な結合を生成する。そのためヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムを低い温度で緻密に焼結させることができ、しかも、その粒成長を抑制することが可能となる。

本発明においては、焼結助剤であるリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスに希土類酸化物が含有されているが、この希土類酸化物はヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムとの濡れを良くして、リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスの焼結助剤としての働きを助長する。

リン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスの出発原料は酸化カルシウムあるいは水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、修酸カルシウムなど焼成によって $\text{CaO}$ を生成するカルシウム含有化合物と、リン酸、ポリリン酸など同じく焼成によってリンの酸化物を生成するリン含有化合物が用いられる。またリン酸カルシウムやアパタイト類など、あるいは他の用途に使用されたリン酸カルシウム屑なども使用出来る。

一方、希土類は酸化物のほかには炭酸塩、水酸化物、硝酸塩など、これも焼成によって酸化物となる化合物が用いられる。希土類は1種あるいは2種以上混合して用いられるが、その中にはイットリウム、ランタン、セリウムが含まれることが望ましい。

カルシウム含有化合物、リン含有化合物及び希土類化合物のそれぞれ1種あるいは2種以上を選び、その組成をカルシウムのリンに対する原子比 $\text{Ca/P}$ で0.35~1.7の範囲となるようにし、また希土類化合物はリン酸カルシウム100重量部に対

## 特開昭61-197463 (3)

して酸化物に換算して0.05~10重量部となるようにする。

この原子比Ca/Pが1.7以上では熔融温度が高くなり、かつガラス化しない。逆に原子比が0.35以下では熔融温度が低下すると同時にガラス化も容易になるが、結晶化処理が難しくなり、かつ過剰のリン酸が遊離して化学的に不安定となり好ましくない。また、希土類酸化物の含有量が0.05重量部未満では添加効果に乏しく、10重量部以上では添加量の割には効果が増大せず、かつ熔融温度が上昇して好ましくない。

原料配合は秤量後よく混合し、容器に入れ900°C以上、好ましくは1000~1600°Cに加熱して熔融する。熔融は1700°C以上となるとリン成分の蒸発が始まるので注意が必要である。

熔融終了後冷却ガラス化する。このガラスをそのまま焼結助剤として使用することもできるし、このガラス質の材料に適切な熱処理を加えて結晶化ガラス質としたものも焼結助剤として使用することができる。ガラスの結晶化は電気炉などの適

当な加熱装置中で融点以下の温度で、好ましくは600~1000°Cで行なう。

次に、焼結体の製造方法について述べる。

焼結体の原料であるリン酸カルシウム系結晶体はヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムのような融点の高い結晶体が適している。その製造法については特に限定はされないが、沈澱法で合成されたものは粒子が微細であり特に好ましい。

この結晶体を粉碎したものの100重量部に対し、前述のリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラス微粉碎物を0.1~25重量部を加える。この添加量が0.1重量部以下では添加による焼結性の向上が期待されず、25重量部以上では焼結体の特性に結合部の性質が強く現れ過ぎて、ヒドロキシアパタイトやリン酸三カルシウムなどの特性が発揮できない。

上記混合物に水あるいはデキストリン、CMCやPVAなどの成形助剤水溶液を加え、よく混練した後成形する。この成形法は通常行なわれている圧縮成形やラバープレスのような一般の常温で

の成形方法が用いられ、ホットプレスのような特殊な高温における方法などは必要としない。

次いで、成形体は電気炉などの適当な焼成装置中で900~1500°C、0~5hr焼成することによって本発明の焼結体となる。

## 〔実施例〕

## 実施例 1

カルシウムのリンに対する原子比Ca/Pが0.55となるように秤量した炭酸カルシウム粉末および正リン酸に、リン酸カルシウムに換算して100重量部に硝酸イットリウムを $Y_2O_3$ に換算して5重量部となるように秤量添加し、よく混練後1300°C、1hr熔融、急冷してガラス化した。

次いで、沈澱法で得た平均粒径0.5 $\mu m$ のリン酸三カルシウム100重量部に前記イットリウム含有リン酸カルシウム系ガラスを5重量部添加し、湿式法でよく混合した。これを110°Cで3hr乾燥した後、ラバープレスを用いて1500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で30 $\phi$ ×80mmの円柱状に成形した後1300°C、1hr焼成して焼結させた。

得られた焼結体は焼結度が99.8%と非常に緻密であり、3点曲げ強さは255MPaと極めて高い値を示した。またSEMによって破断面の組織を観察したところ、1 $\mu m$ 以下の微細な粒子から構成されており、粒子の成長が良く抑制されていることが判明した。

## 比較例 1

実施例1と同じリン酸三カルシウム粒子のみをラバープレスを用い、2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で実施例1と同形状に成形し、1450°Cで3hr焼成し焼結させた。

得られた焼結体は焼結度が94%しかなく、かなり気孔の残留した組織であった。その3点曲げ強さはわずか86MPaと実施例1と比較して低い値となり、SEM観察では10~15 $\mu m$ の粗大な粒子や気孔の存在が認められ、これが強度の低下を招いたものと考えられた。

## 〔発明の効果〕

実施例にみられるように、本発明のリン酸カルシウム系焼結体は焼結助剤として希土類を含有し

## 特開昭61-197463 (4)

たリン酸カルシウム系ガラスあるいはリン酸カルシウム系結晶化ガラスを使用することにより、低い成形圧力と低い焼結温度でも、より高い焼結度を持った、緻密で高強度な焼結体を得ることができ、しかも焼結に際しては低温のため粒成長がおさえられ、これによっても高強度が得られる理由となっている。

特許出願人

九州耐火煉瓦株式会社

*Date: September 7, 2005*

### *Declaration*

*I, Michihiko Matsuba, President of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3, 2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I understand well both the Japanese and English languages and that the attached document in English is a full and faithful translation of the copy of Japanese Unexamined Patent No. Sho-61-197463 laid open on September 1, 1986.*

A handwritten signature in black ink, appearing to read "m. matsuba", with a stylized, flowing script.

*Michihiko Matsuba*

*Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.*

CALCIUM PHOSPHATE BASED SINTERED BODY FOR BIOMEDICAL USE

Japanese Unexamined Patent No. Sho-61-197463

Laid-open on: September 1, 1986

Application No. Sho-60-39989

Filed on: February 27, 1985

Inventor: Akira WATANABE, et al.

Applicant: Kyushu Refractories Co., Ltd.

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Calcium phosphate based sintered body for biomedical use

2. WHAT IS CLAIMED IS;

A calcium phosphate based sintered body for biomedical use, wherein the calcium phosphate based sintered body is obtained by adding a calcium phosphate based glass or a calcium phosphate based crystallized glass containing 0.05 to 10 parts by weight of a rare earth oxide based on 100 parts by weight of a calcium phosphate composition with an atomic ratio of calcium to phosphorus Ca/P of 0.35 to 1.7, as a sintering aid at 0.1 to 25 parts by weight based on a calcium phosphate based crystallized body, and heating/sintering.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[Field of the Invention]

The present invention relates to a sintered body of a calcium phosphate based crystal which is optimal as a dental material and medical material such as an artificial bone material.

[Prior Arts]

Recently, the use of ceramics has been notably expanded, extended to the medical field, and practical application of ceramics to medical material such as artificial tooth roots in which conventionally metals and plastics have been primarily used has been attempted.

As ceramics for biomedical use, various types of alumina and carbon have been published, and calcium phosphate based materials are excellent in terms of bioaffinity, and have attracted much attention.

[Problems to be Solved by the Invention]

Generally, in the calcium phosphate based materials, hydroxyapatite and tricalcium phosphate are produced by pressure-molding a powder crystallized body and subsequently sintering at high temperature.

When only the powder of hydroxyapatite or tricalcium phosphate is sintered, it must be sintered at considerably high temperature because a high sintering degree is required for obtaining high strength. However, when treated with heat at

high temperature, particle growth occurs simultaneously with sintering to increase crystallite sizes, hydroxyapatite is dehydrated to become tricalcium phosphate, and in the case of tricalcium phosphate, its crystal is transferred from  $\beta$  type to  $\alpha$  type. These are drawbacks in making the sintered body with an inferior physical property.

Therefore, in order to produce the sintered body with high strength at low temperature, complicated production procedures such as hot press and isostatic press must be used, and this has not avoided making the product expensive.

[Means for Solving Problems]

In the present invention, a sintered body of a calcium phosphate based crystallized body material such as hydroxyapatite and tricalcium phosphate with high density and high strength is easily obtained by sintering under usual atmospheric pressure, by adding a calcium phosphate based glass or a calcium phosphate based crystallized glass containing a rare earth oxide as a sintering aid when the calcium phosphate based material such as hydroxyapatite and tricalcium phosphate is sintered.

[Action]

The calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass containing the rare earth oxide added



in the present invention has a lower melting point than hydroxyapatite and tricalcium phosphate. Therefore, it is melted at a much lower temperature than the temperature at which hydroxyapatite or tricalcium phosphate itself is sintered and generates direct bonds, becomes a melted solution with low viscosity, penetrates among particles of hydroxyapatite or tricalcium phosphate, and generates firm bonds. Thus, hydroxyapatite and tricalcium phosphate can be densely sintered at low temperature, and it also becomes possible to inhibit particle growth.

In the present invention, the rare earth oxide is contained in the calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass as the sintering aid, this rare earth oxide enhances wetting with hydroxyapatite and tricalcium phosphate, and facilitates the action of the calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass as the sintering aid.

Furthermore, this rare earth oxide inhibits the particle growth of hydroxyapatite and tricalcium phosphate to enhance the strength of the sintered body, simultaneously works as a crystal nucleus forming agent upon crystallization of the sintering aid which finally becomes the calcium phosphate based crystallized glass, further inhibits the particle growth of

the calcium phosphate crystals, and serves to enhance the strength of jointed portions.

This way, the calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass containing the rare earth oxide enhances the sintering degree of the resulting sintered body and scarcely increases the crystal particles. Therefore, if hydroxyapatite or tricalcium phosphate composed of extremely fine crystal particles synthesized by a precipitation method is used as a raw material, it is possible to inexpensively produce hydroxyapatite ceramics or tricalcium phosphate ceramics with high strength composed of fine crystal particles on an industrial scale.

[Constitution of the Invention]

A calcium containing compound such as calcium oxide, calcium hydroxide, calcium carbonate and calcium oxalate which generates CaO by sintering and a phosphorus containing compound such as phosphoric acid and polyphosphoric acid which generates an oxide of phosphorus by sintering are used as starting materials of the calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass containing the rare earth oxide which is the sintering aid of the present invention. Alternatively, calcium phosphate, apatites or a scrap of calcium phosphate used for other applications can also be used.

Meanwhile, as the rare earth compound, compounds of carbonate, hydroxide and nitrate, which become oxide by sintering are used in addition to oxide. One or two or more rare earth compounds are used in mixture, and it is desirable to include yttrium, lanthanum and cerium therein.

One or two or more calcium containing compounds, phosphorus containing compounds and rare earth compounds are selected, and for the composition thereof, an atomic ratio of calcium to phosphorus, Ca/P is in the range of 0.35 to 1.7. The rare earth compound is added in an amount of 0.05 to 10 parts by weight in terms of oxide based on 100 parts by weight of calcium phosphate.

When this atomic ratio Ca/P is 1.7 or more, the melting temperature becomes high and the vitrification does not occur. Conversely when the atomic ratio is 0.35 or less, the melting temperature becomes low and the vitrification becomes easy, but it is not preferable because the crystallization treatment becomes difficult and excessive phosphoric acid is liberated to chemically unstabilize. When a content of the rare earth oxide is less than 0.05 parts by weight, an addition effect is poor whereas when it is 10 parts by weight or more, it is not preferable because the effect is not increased considering the added amount and the melting temperature is elevated.

A raw material combination is thoroughly mixed after weighing, placed in a container, and heated at 900°C or above, preferably 1000 to 1600°C to melt. The melting at 1700°C or more requires attention because a phosphorus component begins to evaporate.

After the completion of melting, a melted mixture is cooled to vitrify. This glass can be directly used as the sintering aid. Alternatively, this glassy material is appropriately heated to make a crystallized glass, which can be then used as the sintering aid. Crystallization of the glass is performed in an appropriate heating apparatus such as an electric furnace at a temperature of the melting temperature or below, preferably at 600 to 1000°C.

Next, the method for producing the sintered body will be set forth.

Crystallized body such as hydroxyapatite and tricalcium phosphate with a high melting point is suitable for the calcium phosphate based crystallized body which is the raw material of the sintered body. The method for production thereof is not particularly limited, but those synthesized by the precipitation method have fine particles and thus are particularly preferable.

Finely pulverized calcium phosphate based glass or calcium

phosphate based crystallized glass described above is added in an amount of 0.1 to 25 parts by weight based on 100 parts by weight of this pulverized crystallized body. When this amount to be added is 0.1 parts by weight or less, enhancement of a sintering property by the addition cannot be anticipated whereas when it is 25 parts by weight or more, nature of the joined portions appears excessively as the property of the sintered body and the property of hydroxyapatite and tricalcium phosphate cannot be exerted.

Water or a molding aid aqueous solution of dextrin, CMC or PVA is added to the above mixture, thoroughly kneaded, and subsequently molded. A molding method such as compression molding or rubber press commonly performed at ambient temperature is used for this molding, and a special method such as hot press at high temperature is not required.

Then, a molded body is burned in an appropriate burning apparatus such as an electric furnace at 900 to 1500°C for 0 to 5 hours to make the sintered body of the present invention.

[Examples]

#### Example 1

Yttrium nitrate in an amount of 5 parts by weight in terms of  $Y_2O_3$  based on 100 parts by weight in terms of calcium phosphate was added to calcium carbonate powder and orthophosphoric acid

was weighted so that the atomic ratio of calcium to phosphorus Ca/P is 0.55, thoroughly kneaded, subsequently melted at 1300°C for 1 hour, and rapidly cooled to vitrify.

Then, the above yttrium containing calcium phosphate based glass in an amount of 5 parts by weight was added to 100 parts by weight of tricalcium phosphate with an average particle diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  obtained by the precipitation method, and thoroughly mixed by a wetting method. This was dried at 110°C for 3 hours, then molded into a cylinder with 30  $\phi \times 80$  mm by pressing at 1500 kg/cm<sup>2</sup> using rubber press, and subsequently burned at 1300°C for one hour to sinter.

The resulting sintered body exhibited the sintering degree of 99.8% which was very dense, and a three point bending strength of 255 MPa which was very high. When a structure of a cutout section was observed by SEM, the structure was composed of fine particles of 1  $\mu\text{m}$  or less and it was found that the particle growth was strongly inhibited.

#### Comparative Example 1

Only the same tricalcium phosphate particles as in Example 1 were molded into the same shape as in Example 1 using the rubber press at a pressure of 2000 kg/cm<sup>2</sup>, and burned at 1450°C for 3 hours to sinter.

The resulting sintered body exhibited the sintering degree

of only 94% and had the structure with considerable residual pores. Its three point bending strength was only 86 MPa which was a lower value compared to Example 1. On the observation by SEM, the presence of large particles of 10 to 15  $\mu\text{m}$  and pores was observed, and this appeared to result in reducing the strength.

[Effects of the Invention]

As is seen in the Example, in the present invention, the dense calcium phosphate based sintered body with high strength which has the higher sintering degree can be obtained even at lower molding pressure and a lower sintering temperature by using the calcium phosphate based glass or the calcium phosphate based crystallized glass containing the rare earth compound as the sintering aid. Furthermore, the particle growth is inhibited due to the low temperature upon sintering thereby being capable of yielding high strength.